

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-236367  
 (43)Date of publication of application : 31.08.1999

(51)Int.CI. C07C309/76  
 C07C303/28  
 G03F 7/022

(21)Application number : 10-012421 (71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD  
 (22)Date of filing : 26.01.1998 (72)Inventor : NIKKURA SATOSHI  
 OBARA HIDEKATSU  
 NAKAYAMA TOSHIMASA

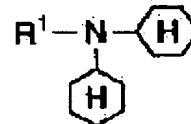
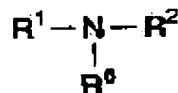
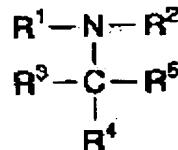
(30)Priority  
 Priority number : 09345274 Priority date : 15.12.1997 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF POLYPHENOL DIESTERIFICATION PRODUCT AND POSITIVE TYPE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a polyphenol diesterification product by esterifying an arbitrary polyphenol compound with a naphthoquinonediazide-sulfonyl halide compound in the presence of a specific basic nitrogen-containing catalyst, capable of easily obtaining the compound enabling the achievement of high resolution and sufficient exposure margin in a high yield.

**SOLUTION:** This method for producing (D) a polyphenol diesterification product of formula III comprises esterifying (B) a polyphenol compound with (C) a naphthoquinone-1,2-diazide-sulfonyl halide compound in the presence of (A) a compound of formula I or II (R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> are each independently a 1-4C alkyl, an alkenyl or the like; R<sub>2</sub> is a 1-10C alkyl, an alkenyl or the like; R<sub>6</sub> is a 5-10C alkyl or a cycloalkyl). The compound of formula II is preferably a compound of formula III. The component C as a photosensitizer is compounded with an alkali-soluble resin to provide a positive type photosensitive composition having excellent resolution and exposure margin.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-236367

(43) 公開日 平成11年(1999)8月31日

(51) Int.Cl.  
C07C309/76  
303/28  
G03F 7/022

識別記号

F I  
C07C309/76  
303/28  
G03F 7/022

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全11頁)

(21) 出願番号 特願平10-12421

(22) 出願日 平成10年(1998)1月26日

(31) 優先権主張番号 特願平9-345274

(32) 優先日 平9(1997)12月15日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 新倉 聰  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72) 発明者 小原 秀克  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72) 発明者 中山 寿昌  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】ポリフェノールジエステル化物の製造方法およびポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

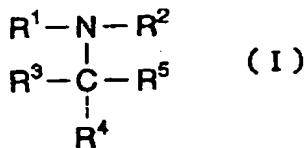
【課題】 特定のポリフェノール化合物を用いる必要がなく、種々の任意のポリフェノール化合物のジエステル体を容易にかつ高収率で得ることができるポリフェノールジエステル化物の製造方法および該ジエステル化物を用いた高い解像性および十分な露光余裕度を達成することができるポジ型感光性組成物を提供すること。

【解決手段】 例えばモノメチルジシクロヘキシリアミンの存在下、ポリフェノール化合物とナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニルハライド化合物とのエステル化反応を行うことを特徴とするポリフェノールジエステル化物の製造方法、および該エステル化物とアルカリ可溶性樹脂とを含むポジ型感光性組成物。

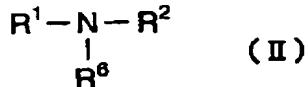
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)または(II)

【化1】



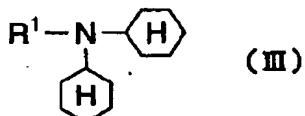
【化2】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>～R<sup>5</sup>は、それぞれ独立して、炭素原子数1～4のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基を表し、R<sup>6</sup>は、炭素原子数1～10のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基または炭素原子数3～10のシクロアルキル基を表し、R<sup>6</sup>は、炭素原子数5～10のアルキル基またはシクロアルキル基を表す)で表される化合物の存在下、ポリフェノール化合物とナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニルハライド化合物とのエステル化反応を行うことを特徴とするポリフェノールジエステル化物の製造方法。

【請求項2】 上記一般式(II)で表される化合物が下記一般式(III)

【化3】



(式中、R<sup>1</sup>は先に定義したとおりである)で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のポリフェノールジエステル化物の製造方法。

【請求項3】 (A) アルカリ可溶性樹脂、および(B)請求項1または2に記載の製造方法により製造されたポリフェノールジエステル化物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリフェノール化合物とナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニルハライド化合物とのエステル化反応により、ポリフェノールジエステル化物（以下ジエステル体という）を製造する方法、さらにこのジエステル体を用いたポジ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基含有化合物（感光剤）を含むポジ型ホトレジスト組成物は、解像性、感度、耐エッチング性に優れる材料として、半導体素子や液晶素子の製造に利用されている。このようなポジ型ホトレジスト組成物に使用される感光剤

は、一般的に水酸基を有するポリフェノール化合物と、ナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニルハライド化合物とをエステル化反応させることにより得られる。しかしながら、従来の感光剤は、種々のエステル体を含んでいたため、時に、光に対する挙動が不均一であったり、コントラストが低くなるといった問題がある。

【0003】 特開平2-19846号公報によれば、フェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルのジエステル体の比率が50%を超える感光剤を用いた、

10 ポジ型ホトレジスト組成物が開示されている。この従来技術によれば、感光剤にジエステル体が多く含まれるために優れた解像度が得られるとされているが、クロロホルム、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、ジクロロエタン等のハロゲン系溶剤を使用するため、環境上問題がある。なお、ジエステル体をトリエチルアミンの存在下で製造する記載も見られるが、下記で詳細に示すように、トリエチルアミン存在下では目的とする解像性および露光余裕度が得られない。

【0004】 また特開平6-167805号公報および特開平8-339079号公報にも、ジエステル体の比率を高めた感光剤が開示されているが、これらの従来技術は、特定のポリフェノール化合物を用いる必要があり、その他の任意のポリフェノール化合物にこの技術を適用することができない。

【0005】 なお、特開平7-261382号公報には、環状脂肪族アミン、例えば4-メチルモルホリン、N-メチルピペラジン、N-メチルピペリジン等のような塩基性触媒を用いてジエステル体の比率を高める技術が開示されているが、ここで使用される塩基性触媒は、30 本発明のそれとは異なるものであり、またこの従来技術も特定のポリフェノール化合物を用いる必要があり、その他の任意のポリフェノール化合物にこの技術を適用することができない。

【0006】 またこの他にも、塩基性触媒としてエチルアミン、エタノールアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエタノールアミン、ジシクロヘキシリルアミン等の一級または二級アミンや、トリメチルアミン、トリブロピルアミン等の低級アルキル基を含む三級アミンが知られているが、これらの塩基性触媒では、種々の任意のポリフェノール化合物についてジエステル体を選択的に合成することは困難である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 したがって本発明の目的は、特定のポリフェノール化合物を用いる必要がなく、種々の任意のポリフェノール化合物のジエステル体を容易にかつ高収率で得ることができ、これに基づいて高い解像性および十分な露光余裕度を達成することのできるポリフェノールジエステル化物の製造方法およびポジ型感光性組成物を提供することにある。

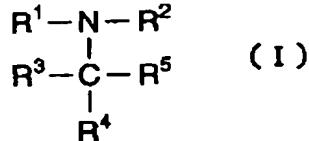
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、特定の塩基性含窒素触媒の存在下でポリフェノール化合物とナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニルハライド化合物とをエステル化反応させることによって、上記目的が達成されることを見いだし、本発明を完成することができた。

【0009】すなわち本発明は、下記一般式(I)または(II)

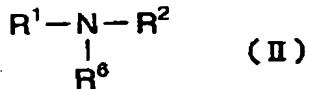
【0010】

【化4】



【0011】

【化5】

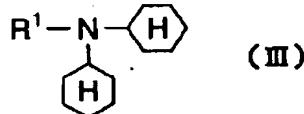


【0012】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ独立して、炭素原子数1～4のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基を表し、R<sup>1</sup>は、炭素原子数1～10のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基または炭素原子数3～10のシクロアルキル基を表し、R<sup>6</sup>は、炭素原子数5～10のアルキル基またはシクロアルキル基を表す)で表される化合物の存在下、ポリフェノール化合物とナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニルハライド化合物とのエステル化反応を行うことを特徴とするポリフェノールジエステル化物の製造方法を提供するものである。

【0013】また本発明は、上記一般式(II)で表される化合物が下記一般式(III)

【0014】

【化6】



【0015】(式中、R<sup>1</sup>は先に定義したとおりである)で表される化合物であることを特徴とする前記のポリフェノールジエステル化物の製造方法を提供するものである。

【0016】さらに本発明は、(A)アルカリ可溶性樹脂、および(B)前記の製造方法により製造されたポリフェノールジエステル化物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物を提供するものである。

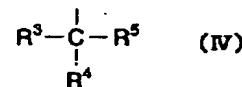
【0017】

【発明の実施の形態】一般式(I)または(II)で表される化合物は、三級アミンであり、かつ窒素原子に直接

下記の基(IV)または(V)が少なくとも1つ結合していることが必須である。

【0018】

【化7】



【0019】

【化8】



【0020】上記のように、従来知られているエチルアミン、エタノールアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエタノールアミン、ジシクロヘキシリルアミン等の一級または二級アミンや、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等の低級アルキル基を含む三級アミンを用いた場合には、種々の任意のポリフェノール化合物についてジエステル体を選択的に合成することは困難であり、しかも一級または二級アミンを用いた場合には、副生成物を生成しやすいという欠点がある。

【0021】また、芳香族系炭化水素基を有するアミンとして、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン等が知られているが、これらはアルカリ性をほとんど示さず、触媒としての働きが小さいので本発明では好ましくない。

【0022】一般式(I)および(II)において、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ独立して、炭素原子数1～4のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル基；アルケニル基、例えばビニル、プロペニル、ブテニル基；またはアルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基；を表し、R<sup>1</sup>は、炭素原子数1～10のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル基；アルケニル基、例えばビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル基；アルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシリオキシ、ヘプチリオキシ、オクチリオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ基；または炭素原子数3～10のシクロアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシリル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル；を表し、R<sup>6</sup>は、炭素原子数5～10のアルキル基またはシクロアルキル基を表す。さらに具体的には、一般式(I)で表される化合物としては、例えばモノエチルジtert-ブチルアミン、N, N-ジメチル-1, 1-ジメチルプロピルアミン、N-エチル-N-メチル-1, 1-メチルエチル-ブチルアミン、N-シクロヘキシリル-N-エチル-1, 1-

40 キシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ基；または炭素原子数3～10のシクロアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシリル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル；を表し、R<sup>6</sup>は、炭素原子数5～10のアルキル基またはシクロアルキル基を表す。さらに具体的には、一般式(I)で表される化合物としては、例えばモノエチルジtert-ブチルアミン、N, N-ジメチル-1, 1-ジメチルプロピルアミン、N-エチル-N-メチル-1, 1-メチルエチル-ブチルアミン、N-シクロヘキシリル-N-エチル-1, 1-

ジエチルーペンチルアミン、N-エトキシ-N-プロピル-1、1-ジエチルーペンチルアミン等が挙げられ、また一般式 (II) で表される化合物としては、モノメチルジシクロヘキシリルアミン、モノシクロヘキシリルジエチルアミン、N-エチル-N-シクロヘキシリル-ヘキシリルアミン、N-エチル-N-メトキシ-ヘキシリルアミン、N-シクロヘキシリル-N-プロピル-ヘプチルアミン等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0023】中でも、一般式 (III) で示される化合物が好ましく、さらに好ましくはモノメチルジシクロヘキシリアミンである。

【0024】一般式(I)または(II)で表される化合物の添加量は、ナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニルハライド化合物(以下、NQDという)1モルに対して0.8~4.0モル、好ましくは1.0~2.2モルの範囲が好ましい。この添加量の範囲によれば、未反応のNQDが少量となり、またジエステル化の選択性が一層高まり、合成後のエステル化物中にアミンが残存する危険性も少なくなる。

【0025】本発明で用いるポリフェノール化合物としては、とくに制限はなく、従来からポジ型感光性組成物の感光剤に用いられているものを挙げることができる。例えば、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 6-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 5, 5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物；ビス[2-ヒドロキシ-3(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-メチルフェニル]メタン、ビス[2, 5-ジメチル-3(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-ヒドロキシフェニル]メタン、ビス[2, 5-ジメチル-3(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)-4-ヒドロキシフェニル]メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキ

- シフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-10  
シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-6-ヒドロキシフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-6-ヒドロキシフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-6-ヒドロキシフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-6-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-6-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2-メチル-5-シクロヘキシルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-6-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-6-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルメタン等のヒドロキシアリール化合物；2-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2', 3', 4'

ートリヒドロキシフェニル) プロパン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル) プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル) メタン等のビス(ヒドロキシフェニル) アルカン化合物; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン等のビス(ヒドロキシフェニル) シクロアルカン化合物等; 2, 6-ビス[1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル) イソプロピル]-4-メチルフェノール、4, 6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル) イソブロピル] レゾルシン、4, 6-ビス(3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニルメチル) ピロガロール、2, 6-ビス(3, 5-ジメチル-4, 6-ジヒドロキシフェニルメチル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルメチル)-4-メチルフェノール等; ヒドロキノン、ビスフェノールA、ピロカテコール、ピロガロールモノメチルエーテル、没食子酸、部分エステル化または部分エーテル化没食子酸等; 2, 4-ビス[2-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルベンジル]-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[2-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-エチルベンジル]-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[2-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-プロピルベンジル]-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[2-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-メトキシベンジル]-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[2-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-エトキシベンジル]-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[2-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-エテニルベンジル]-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[2-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルベンジル]-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[2-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルベンジル]-4-シクロヘキシルフェノール、2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルベンジル]-3-エチル-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[4-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-エチルベンジル]-3-メチル-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[4-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-メトキシベンジル]-3-メチル-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[4-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-エチルベンジル]-3-メチル-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[4-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-エチルベンジル]-3-エチル-6-シクロヘキシルフェノール、2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルベンジル]-4-シクロヘキシルフェノール、2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-エチルベンジル]-4-エチル-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[4-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-エチルベンジル]-4-エチル-6-シクロヘキシルフェノール、2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3(4-ヒドロキシベンジル)-5-エチルベンジル]-4-エチル-6-シクロヘキシルフェノール等が挙げられる。

- [0026] またNQDとしては、とくに制限なく通常使用されているものの中から任意に選ぶことができるが、好ましいものとしては、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロライド、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロライド、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-6-スルホニルクロライド等のナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニルハライドが挙げられる。
- [0027] ポリフェノール化合物と、NQDとのエステル化反応は、ポリフェノール化合物およびNQDを溶媒に溶解後、これに前記一般式(I)または(II)で表される化合物(触媒)を溶媒に溶解させたものを添加するか、ポリフェノール化合物と触媒とを溶媒に溶解後、これにNQDを溶媒に溶解させたものを添加するなどし、次いで1~5時間程度攪拌して行う。なお、添加条件は、-5℃~35℃程度の温度で、1~150分間程

度かけて滴下して行うのが好ましい。次いで、反応溶液、または沈殿物をろ別したろ液を大量の純水に注ぐことによりエステル化物が析出する。析出したエステル化物は純水または希薄な酸水溶液で洗浄、乾燥してポジ型感光性組成物の調製に用いる。なお、大量の純水に注ぐ前にあらかじめ酸で中和してもよい。

【0028】上記の反応に用いる溶媒としてはとくに制限はなく、従来公知のエステル化溶媒を用いることができる。例えば、エーテル類、ラクトン類、脂肪族ケトン類等が挙げられ、具体的にはジオキソラン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、アセトン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N-メチルピロリドン、水、ジエチレングリコールジメチルエーテル等を挙げることができる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0029】NQDの添加量は、ポリフェノール化合物1モルに対して2モル程度添加すれば、ジエステル体を選択的に得ることができる。なお、NQDをポリフェノール化合物1モルに対して1モル程度反応させた場合は、モノエステル体が合成され易く、また3モル程度反応させた場合はトリエステル体が合成され易くなるので注意が必要である。

【0030】上記のようにして得られるジエステル体は(なお、ジエステル体以外のモノエステル体やトリエステル体も含まれるが、本明細書においてはジエステル体がリッチに含まれるという意味から“ジエステル体”と記載する)、感光剤としてポジ型感光性組成物に調製され得る。すなわち、(A)アルカリ可溶性樹脂および(B)ジエステル体を含有し、解像性および露光余裕度に優れるポジ型感光性組成物が提供される。

【0031】本発明の組成物において、(B)ジエステル体の配合割合は、下記で述べる(A)アルカリ可溶性樹脂と必要に応じて添加される感度向上剤との合計量に対し、10~60重量%、好ましくは20~50重量%の範囲で選ぶのがよい。この配合割合によれば、解像性および露光余裕度に代表される本発明の効果が一層優れたものとなり、さらに残膜率、現像コントラスト、焦点深度幅特性、断面形状等も良好になる。ジエステル体は、合成に使用したポリフェノール化合物が異なるもの同士をブレンドして用いることもできる。

【0032】(A)成分としてのアルカリ可溶性樹脂は、とくに制限されるものでなく、ポジ型感光性組成物において被膜形成物質として通常用いられ得るものの中から任意に選ぶことができる。例えば、芳香族ヒドロキシ化合物とアルデヒド類またはケトン類との縮合反応生成物、ポリヒドロキシスチレンおよびその誘導体等を挙げることができる。前記芳香族ヒドロキシ化合物としては、例えはフェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 5-

10

キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール等のキシレノール類;m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 5-トリエチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-5-メチルフェノール等のアルキルフェノール類;p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-エトキシフェノール、p-プロボキシフェノール、m-プロボキシフェノール等のアルコキシフェノール類;o-イソプロペニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール、2-メチル-4-イソプロペニルフェノール、2-エチル-4-イソプロペニルフェノール等のイソプロペニルフェノール類;フェニルフェノール等のアリールフェノール類;4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール等のポリヒドロキシフェノール類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。前記アルデヒド類としては、例えはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、トリメチルアセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、シクロヘキサンアルデヒド、フルフラール、フリルアクロレイン、ベンズアルデヒド、テレタルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 $\alpha$ -フェニルプロピルアルデヒド、 $\beta$ -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、ケイ皮酸アルデヒド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。前記ケトン類として、例えはアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。さらにまた、アルデヒド類とケトン類とを適宜組み合わせて用いてもよい。芳香族ヒドロキシ化合物とアルデヒド類またはケトン類との縮合反応生成物は、酸性触媒の存在下公知の方法で製造することができる。その際の酸性触媒としては、塩酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、パラトルエンスルホン酸等を使用することができる。ポリヒドロキシスチレンおよびその誘導体としては、例えはビニルフェノールの単独重合体、ビニルフェノールとこれと共に重合し得るコモノマーとの共重合体等が挙げられる。このコモノマーとしては、例えはアクリル酸誘導体、アクリロニトリル、メタ

30

40

50

クリル酸誘導体、メタクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロロスチレン等のスチレン誘導体が挙げられる。中でも本発明において好適な(A)成分としてのアルカリ可溶性樹脂は、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール等のフェノール類とホルムアルデヒド等のアルデヒド類との反応により得られる低分子領域をカットしたノボラック樹脂が耐熱性に優れていて好ましい。このノボラック樹脂の重量平均分子量は、低分子領域をカットした2000~25000の範囲で、好ましくは2500~20000、さらに好ましくは3000~10000の範囲で選ばれる。ここで重量平均分子量とは、ゲルパーキューションクロマトグラフィー法(GPC)によるポリスチレン換算値である。低分子領域のカットは、分別等の処理により行うことができる。この処理は、縮合反応により得られた樹脂を良溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトンや、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン等に溶解し、次いで水中に注ぎ沈殿させる等の方法により行われる。

【0033】また本発明の組成物においては、必要に応じて感度向上剤を含有させることができる。その種類としてはとくに制限ではなく、従来からポジ型感光性組成物の感度向上剤に用いられているものを挙げることができる。例えば、前記のポリフェノール化合物の説明で記載したヒドロキシリール類が挙げられ、中でも、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、2, 4-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル)-6-メチルフェノール、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、2, 6-ビス[1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-メチルフェノール、4, 6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]レゾルシン、4, 6-ビス(3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニルメチル)ピロガロール、4, 6-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル)ピロガロール、2, 6-ビス(3-メチル-4, 6-ジヒドロキシフェニルメチル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(2, 3, 4-トリ

ヒドロキシフェニルメチル)-4-メチルフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等が好ましいものとして挙げられる。中でも、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、2, 4-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル)-6-メチルフェノール、4, 6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]レゾルシンがとくに好ましい。

【0034】感度向上剤の配合割合は、(A)成分であるアルカリ可溶性樹脂に対し5~50重量%、好ましくは10~35重量%の範囲で選ばれる。本発明においては、これら感度向上剤を上記範囲で用いると、露光余裕度、解像性、焦点深度幅特性をさらに向上させ、感度にも優れるので、より好ましい。

【0035】本発明の組成物には、その他の成分として、必要に応じて、相容性のある添加物、例えばハレーション防止のための紫外線吸収剤、例えば2, 2',

20 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-2', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、5-アミノ-3-メチル-1-フェニル-4-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)ピラゾール、4-ジメチルアミノ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン、4-ジエチルアミノ-4'-エトキシアゾベンゼン、4-ジエチルアミノアゾベンゼン、クルクミンなど、またストリエーション防止のための界面活性剤、例えばフロラードFC-430、FC431(商品名、住友3M(株)製)、エフトップEF122A、EF122B、EF122C、EF126(商品名、トーケムプロダクツ(株)製)等のフッ素系界面活性剤などを本発明の目的に支障のない範囲で添加含有させることができる。

【0036】本発明の組成物は、上記した各成分を適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。溶剤の例としては、従来のポジ型感光性組成物に用いられる溶剤を挙げることができ、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；および乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を挙げができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0037】本発明の組成物の好適な使用方法について一例を示すと、まず、(A)成分、(B)成分および必要に応じて添加される各種成分を、前記したような適当な溶剤に溶解し、これをスピナー等でシリコーンウェーハ、または密着性向上剤、あるいは反射防止膜が形成された支持体上に塗布し、乾燥して感光層を形成させ、次いで紫外線を発光する光源、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ等を用い、所望のマスクパターンを介して露光するか、あるいは電子線を走査しながら照射する。次にこれを現像液、例えば1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液のようなアルカリ性水溶液に浸漬すると、露光部が溶解除去されてマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

## 【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明する。なお、ポジ型感光性組成物の諸評価は次のようにして求めた。

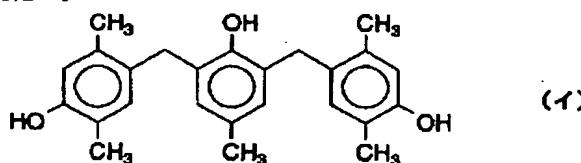
【露光余裕度】試料をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して膜厚1.05μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-2005i10D(ニコン(株)製、NA=0.57、δ=0.60)を用いて0.1秒から0.01秒間隔で露光した後、110℃、90秒間のPEB(露光後加熱)処理を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥した。その際、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間(ms)をEth、0.5μmのラインアンドスペースが1:1に形成される最小露光時間(ms)をEopとしてEop/Ethで表した。

【分離解像度】0.5μmのマスクパターンを再現する露光量における限界解像度を分離解像度とした。

## 【0039】(合成例1)下記一般式

## 【0040】

## 【化9】



【0041】示されるポリフェノール化合物(イ)の10.00g(0.0266モル)とナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロライド(以下「5-NQD」とする)の14.25g(0.0532モル)とをジオキサン100gに溶解し溶液Aを調製した。5-NQDに対して2倍モル量のモノメチルジシクロヘキシルアミン(a)をジオキサン60gに溶解し、これを溶液Aに温度20～30℃で20分間かけて滴下 50

した。滴下終了後、150分間攪拌を続け、次いで純水中に注いだところ、析出物が見られた。析出物をろ別し、純水で洗浄を行い、エステル化物1を得た。逆相カラムを用いた高速液体クロマトグラフィーによりエステル化物1を分析したところ、ジエステル体88.49%、モノエステル体3.97%、トリエステル体7.54%のエステル化物であることが確認された。また副生成物は3.40%であった。

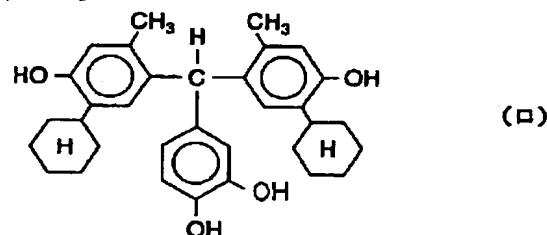
【0042】(合成例2)モノメチルジシクロヘキシルアミン(a)に代えて、モノシクロヘキシルジエチルアミン(b)を用いたこと以外は、合成例1と同様にしてエステル化物2を得た。逆相カラムの測定結果を表1に示した。

【0043】(合成例3)モノメチルジシクロヘキシルアミン(a)に代えて、モノエチルジtert-ブチルアミン(c)を用いたこと以外は、合成例1と同様にしてエステル化物3を得た。逆相カラムの測定結果を表1に示した。

## 【0044】(合成例4)下記一般式

## 【0045】

## 【化10】

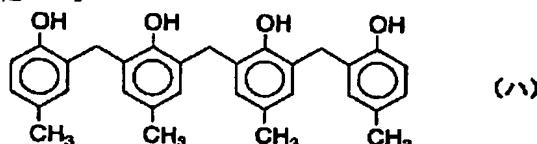


【0046】示されるポリフェノール化合物(ロ)の10.00g(0.02モル)と5-NQDの10.72g(0.04モル)とをジオキサン100gに溶解し溶液Bを調製した。溶液Aの代わりに溶液Bを用いた以外は、合成例1と同様にしてエステル化物4を得た。逆相カラムの測定結果を表1に示した。

## 【0047】(合成例5)下記一般式

## 【0048】

## 【化11】

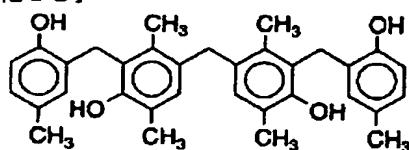


【0049】示されるポリフェノール化合物(ハ)の10.00g(0.0214モル)と5-NQDの11.45g(0.0427モル)とをジオキサン100gに溶解し溶液Cを調製した。溶液Aの代わりに溶液Cを用いた以外は、合成例1と同様にしてエステル化物5を得た。逆相カラムの測定結果を表1に示した。

## 【0050】(合成例6)下記一般式

## 【0051】

【化12】



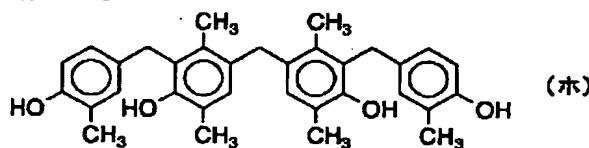
(二)

【0052】で示されるポリフェノール化合物(二)の10.00g(0.0202モル)と5-NQDの10.81g(0.0403モル)とをジオキサン100gに溶解し溶液Dを調製した。溶液Aの代わりに溶液Dを用いた以外は、合成例1と同様にしてエステル化物6を得た。逆相カラムの測定結果を表1に示した。

【0053】(合成例7)下記一般式

【0054】

【化13】



(ホ)

【0055】で示されるポリフェノール化合物(ホ)の10.00g(0.0202モル)と5-NQDの10.81g(0.0403モル)とをジオキサン100gに溶解し溶液Eを調製した。溶液Aの代わりに溶液Eを用いた以外は、合成例1と同様にしてエステル化物7を得た。逆相カラムの測定結果を表1に示した。

【0056】(比較合成例1)合成例1と同様にして溶液Aを調製した。5-NQDに対して2.0倍モル量のトリエチルアミンをジオキサン40gに溶解し、これを溶液Aに温度20~35℃で20分間かけて滴下した。滴下終了後、150分間攪拌を続け、次いで純水中に注いだところ、析出物が見られた。析出物をろ別し、純水で洗浄を行い、エステル化物8を得た。逆相カラムの測定結果を表1に示した。

【0057】(比較合成例2)合成例1と同様にして溶液Aを調製した。5-NQDに対して2.0倍モル量のN,N-ジメチルアニリンをジオキサン50gに溶解し、これを溶液Aに温度20~25℃で20分間かけて滴下した。滴下終了後、150分間攪拌を続け、次いで純水中に注いだところ、析出物が見られた。析出物をろ別し、純水で洗浄を行い、エステル化物9を得た。逆相カラムの測定結果を表1に示した。

【0058】(比較合成例3)合成例1と同様にして溶液Aを調製した。5-NQDに対して2.0倍モル量のジシクロヘキシリルアミンをジオキサン60gに溶解し、

これを溶液Aに温度20~30℃で20分間かけて滴下した。滴下終了後、150分間攪拌を続け、次いで純水中に注いだところ、析出物が見られた。析出物をろ別し、純水で洗浄を行い、エステル化物10を得た。逆相カラムの測定結果を表1に示した。なお、エステル化物10をさらに数回純水で洗浄し、副生成物の低減化を試みたが、副生成物の量はほとんど減ることはなかった。

【0059】(比較合成例4)合成例4と同様にして溶液Bを調製した。5-NQDに対して2.0倍モル量の

トリエチルアミンをジオキサン40gに溶解し、これを溶液Bに温度20~35℃で20分間かけて滴下した。滴下終了後、150分間攪拌を続け、次いで純水中に注いだところ、析出物が見られた。析出物をろ別し、純水で洗浄を行い、エステル化物11を得た。逆相カラムの測定結果を表1に示した。

【0060】(比較合成例5)合成例5と同様にして溶液Cを調製した。溶液Bを溶液Cに代えた以外は比較合成例4と同様にしてエステル化物12を得た。逆相カラムの測定結果を表1に示した。

【0061】(比較合成例6)合成例6と同様にして溶液Dを調製した。溶液Bを溶液Dに代えた以外は比較合成例4と同様にしてエステル化物13を得た。逆相カラムの測定結果を表1に示した。

【0062】(比較合成例7)合成例7と同様にして溶液Eを調製した。溶液Bを溶液Eに代えた以外は比較合成例4と同様にしてエステル化物14を得た。逆相カラムの測定結果を表1に示した。

【0063】(実施例1~7および比較例1~7)下記の組成でポジ型感光性組成物を常法により調製した。

30 樹脂：ノボラック樹脂 100重量部  
感度向上剤：ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン 25重量部

感光剤：合成例1~7、比較合成例1~7で合成したエステル化物 44重量部

溶剤：2-ヘプタノン 470重量部

(注：上記のノボラック樹脂は、m-クレゾール/p-クレゾール/2,5-キシレノール=4/2/4(重量比)、重量平均分子量=8500、重量平均分子量/数平均分子量=3.0のものを用いた)

40 調製したポジ型感光性組成物を用いて、上記の評価を行い、その結果を表2に示した。

【0064】

【表1】

表 1

| 合成例   | エステル化物 | ポリフェノール化合物 | 極端           | 副生成物(%) | ジ体(%) |
|-------|--------|------------|--------------|---------|-------|
| 1     | 1      | (イ)        | (a)          | 3.40    | 86.84 |
| 2     | 2      | (イ)        | (b)          | 3.45    | 81.62 |
| 3     | 3      | (イ)        | (c)          | 3.33    | 75.93 |
| 4     | 4      | (ロ)        | (a)          | 0.34    | 87.36 |
| 5     | 5      | (ハ)        | (a)          | 0       | 83.06 |
| 6     | 6      | (二)        | (a)          | 1.86    | 94.56 |
| 7     | 7      | (ホ)        | (a)          | 0       | 79.61 |
| 比較合成例 |        |            | トリエチルアミン     |         |       |
| 1     | 8      | (イ)        | 4.62         | 72.39   |       |
| 2     | 9      | (イ)        | N,N-ジメチルアニリン | -       | -     |
| 3     | 10     | (イ)        | ジシクロヘキシルアミン  | 10.31   | 93.01 |
| 4     | 11     | (ロ)        | トリエチルアミン     | 2.41    | 77.71 |
| 5     | 12     | (ハ)        | トリエチルアミン     | 0       | 73.07 |
| 6     | 13     | (二)        | トリエチルアミン     | 2.20    | 89.41 |
| 7     | 14     | (ホ)        | トリエチルアミン     | 0       | 65.80 |

※ ジ体とは、ジエステル体を意味する。

比較合成例2では、エステル化物が得られなかった(反応が進行しなかった)。

ジ体(%)は、逆相カラムにおける全エステル体のピーク面積の総和に対する割合を示し、副生成物(%)は、エステル体およびエステル体以外のピーク面積の総和に対するエステル体以外の割合を示す。

## 【0065】

【表2】

表 2

| 実施例 | 感光剤<br>エステル化物 | 露光余裕度<br>(Eop/Eth) | 分離解像度<br>(μm) |
|-----|---------------|--------------------|---------------|
| 1   | 1             | 2.30               | 0.30          |
| 2   | 2             | 2.25               | 0.32          |
| 3   | 3             | 2.25               | 0.32          |
| 4   | 4             | 1.80               | 0.38          |
| 5   | 5             | 2.50               | 0.30          |
| 6   | 6             | 2.20               | 0.30          |
| 7   | 7             | 2.20               | 0.28          |

## 【0066】

【表3】

表 2 (続)

| 比較例 | 感光剤<br>エステル化物 | 露光余裕度<br>(Eop/Eth) | 分離解像度<br>(μm) |
|-----|---------------|--------------------|---------------|
| 1   | 8             | 2.20               | 0.35          |
| 2   | 9             | -                  | -             |
| 3   | 10            | 2.10               | 0.38          |
| 4   | 11            | 1.70               | 0.40          |
| 5   | 12            | 2.40               | 0.32          |
| 6   | 13            | 2.10               | 0.30          |
| 7   | 14            | 2.10               | 0.30          |

## 【0067】

【発明の効果】上記の実施例および比較例の結果からも分かるように、本発明によれば、特定のポリフェノール化合物を用いる必要がなく、種々の任意のポリフェノー

ル化合物のジエステル体を容易にかつ高収率で得ることができるポリフェノールジエステル化物の製造方法および該ジエステル化物を用いた高い解像性および十分な露光余裕度を達成することのできるポジ型感光性組成物が

提供される。